

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201227

(P2002-201227A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002. 7. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
C 0 8 F 214/18		C 0 8 F 214/18	4 J 0 1 1
2/22		2/22	4 J 0 2 6
2/44		2/44	C 4 J 0 2 7
210/02		210/02	4 J 0 3 8
210/06		210/06	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-401773 (P2000-401773)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000. 12. 28)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 石田 徹

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式
会社内

(72) 発明者 一國 尚美

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式
会社内

(74) 代理人 100085947

弁理士 小池 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素系共重合体の水性分散液

(57) 【要約】

【課題】 水性分散液の安定性、造膜性、塗膜の機械的強度や透明性、耐水性、耐汚染性が向上したフッ素系共重合体の水性分散液を提供する。

【解決手段】 フルオロオレフィン（フッ化ビニリデンを除く）に基づく重合単位、フッ化ビニリデンに基づく重合単位、プロピレンに基づく重合単位、エチレンに基づく重合単位及び／又はブチレンに基づく重合単位からなる共重合体等であって、その融点が40～150℃の範囲にあり、特にフッ化ビニリデンを必須として含有するフッ素系共重合体が水に分散されている水性分散液を基本組成として、使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フルオロオレフィン（ただし、フッ化ビニリデンを除く。）に基づく重合単位、(b) フッ化ビニリデンに基づく重合単位、(c) プロピレンに基づく重合単位、及び(d) エチレンに基づく重合単位及び／又は(e) ブチレンに基づく重合単位、を含む共重合体であって、かつ、その融点が40～150℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

【請求項2】 (a) フルオロオレフィン（ただし、フッ化ビニリデンを除く。）に基づく重合単位、(b) フッ化ビニリデンに基づく重合単位、(c) プロピレンに基づく重合単位、(d) エチレンに基づく重合単位及び／又は(e) ブチレンに基づく重合単位、及び(f) 親水性基を有するマクロモノマに基づく重合単位及び／又は(g) 官能基を有するビニル単量体より選ばれる少なくとも一つに基づく重合単位（ただし、前記(f)を除く。）、を含む共重合体であって、かつ、その融点が40～150℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

【請求項3】 (b) フッ化ビニリデンに基づく重合単位の量が1～30モル%の範囲にある請求項1又は2に記載の水性分散液。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子(A)の存在下に、(h) (メタ) アクリル酸及びアルキル基の炭素数が1～18の(メタ) アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種を含むラジカル重合性の単量体(B1)を乳化重合して得られ、かつ、(A)の100質量部に対して(B1)が5～100質量部である、複合粒子が30 水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子(A)の存在下に、(h) (メタ) アクリル酸及びアルキル基の炭素数が1～18の(メタ) アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種のラジカル重合性の単量体、及び(i) 親水性基を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステル及び／又は(j) 官能基を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステル（ただし、前記(i)を除く。）、を含むラジカル重合性の単量体(B2)を乳化重合して得られ、かつ、(A)の100質量部に対して(B2)が5 40 ～100質量部である、複合粒子が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子(A)の水性分散液に、(h) (メタ) アクリル酸及びアルキル基の炭素数が1～18の(メタ) アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種を含むラジカル重合性の単量体を乳化重合して得られる重合体(C1)の水性分散液を混合して得られ、かつ、(A)の100質量部に対して 50

(C1)が5～100質量部であることを特徴とする水性分散液。

【請求項7】 請求項1～3のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子(A)の水性分散液に、(h) (メタ) アクリル酸及びアルキル基の炭素数が1～18の(メタ) アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種のラジカル重合性の単量体、及び(i) 親水性基を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステル及び／又は(j) 官能基を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステル（ただし、前記(i)を除く。）、を含むラジカル重合性の単量体を乳化重合して得られる重合体(C2)の水性分散液を混合して得られ、かつ、(A)の100質量部に対して(C2)が5～100質量部であることを特徴とする水性分散液。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の水性分散液に、当該水性分散液中の固形分100質量部に対して、無機ケイ素化合物及び／又は有機ケイ素化合物が、固形分として0.1～100質量部配合されていることを特徴とする水性塗料用組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の水性分散液に、紫外線吸収剤、造膜助剤及び増粘剤からなる群より選択される少なくとも一種が配合されていることを特徴とする水性塗料用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フッ素系共重合体の水性分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、フッ化ビニリデン系樹脂は、耐候性、耐熱性、耐薬品性が良好であり高温で溶剤に溶解するため焼き付け型の塗料として広く使用されている。このフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデン単独重合体やフッ化ビニリデンとフルオロオレフィン（テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン等）との共重合体が提案されている。

【0003】 また、フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル及びその他各種の単量体との共重合体は、室温で有機溶剤に可溶であり、塗料として用いた場合に透明で高光沢を有し、しかも高耐候性、耐汚染性などの優れた特性を備えた塗膜を与えることが知られており（例えば、特開昭55-44083号公報を参照。）、建築などの内装用、外装用の耐候性塗料の分野で使用が増大しつつある。

【0004】 一方、近年、大気汚染等環境保全などの観点から、有機溶剤の使用の規制が強まりつつあり、有機溶剤を用いない水性塗料や粉体塗料に対する社会的要望が高まっている。

【0005】 かかる観点から、フッ素樹脂についても水性分散化の検討がなされており、フッ化ビニリデン系樹

脂では、フッ化ビニリデン系樹脂粒子の存在下にアクリルモノマを乳化重合させる方法（例えば、特開平 3-8884 号公報、特開平 4-325509 号公報を参照。）が提案されている。

【0006】また、フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル及びその他各種の単量体との共重合体についても水性分散化の検討がなされており、乳化重合で製造できることが報告されている（例えば、特開昭 57-34107 号公報、特開昭 61-231044 号公報を参照。）。さらに、親水性部位を有するマクロモノマに基づく重合単位を必須構成成分とする含フッ素共重合体が水に分散された水性分散液が提案されている（例えば、特開平 2-225550 号公報を参照。）。この水性分散液は、造膜性に優れ、かつ塗膜の機械的強度も良好であり、また乳化剤や親水性有機溶剤を用いなくても製造できることが報告されている。

【0007】しかしながら、フッ化ビニリデン系樹脂の水性分散液については、水性分散液の安定性は、必ずしも良好ではなく、また樹脂の結晶性のために塗膜の透明性が劣っており、これを改良するために結晶性を落とした場合には、塗膜のガラス転移温度が低すぎて耐汚染性が悪くなるという問題があった。アクリルモノマをシード重合することでこれらの問題点は改善されるが、充分ではない。また造膜性についても問題があった。

【0008】更に当該フッ化ビニリデン系樹脂は、フルオロオレフィンのみで構成されるためコストが高くなってしまふ。フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル及びその他各種の単量体との共重合体については、塗膜の透明性・造膜性は良好で充分実用性があるものの、単量体が比較的高価であるという点で更なる改良が望まれていた。

【0009】本発明者らは、フルオロオレフィンとエチレン、プロピレンなどの共重合体と（メタ）アクリル酸エステル共重合体の複合化された水性分散液が上記の問題点を解決することを見いだしたが（例えば、特開 2000-128934 号公報を参照。）、用途によってはフッ素系共重合体と（メタ）アクリル酸エステル共重合体の相溶性が必ずしも充分ではなく、200℃以上の高温での焼き付け条件では、塗膜の白化が生じるという問題点が残されていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術の有する問題点を解決しようとするものであり、水性分散液の安定性、造膜性や、フッ素系共重合体塗膜の機械的強度に優れ、塗膜の耐候性、耐水性や耐汚染性、及び特に透明性が向上したフッ素系共重合体の水性分散液を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明に従えば、以下

の発明が提供される。

【0012】（１）（ａ）フルオロオレフィン（ただし、フッ化ビニリデンを除く。）に基づく重合単位、

（ｂ）フッ化ビニリデンに基づく重合単位、（ｃ）プロピレンに基づく重合単位、及び（ｄ）エチレンに基づく重合単位及び／又は（ｅ）ブチレンに基づく重合単位、を含む共重合体であって、かつ、その融点が 40～150℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

【0013】（２）（ａ）フルオロオレフィン（ただし、フッ化ビニリデンを除く。）に基づく重合単位、

（ｂ）フッ化ビニリデンに基づく重合単位、（ｃ）プロピレンに基づく重合単位、（ｄ）エチレンに基づく重合単位及び／又は（ｅ）ブチレンに基づく重合単位、及び（ｆ）親水性基を有するマクロモノマに基づく重合単位及び／又は（ｇ）官能基を有するビニル単量体より選ばれる少なくとも一つに基づく重合単位（ただし、前記

（ｆ）を除く。）、を含む共重合体であって、かつ、その融点が 40～150℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

【0014】（３）（１）又は（２）に記載のフッ素系共重合体の粒子（Ａ）の存在下に、（ｈ）（メタ）アクリル酸及びアルキル基の炭素数が 1～18 の（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種を含むラジカル重合性の単量体（Ｂ１）を乳化重合して得られ、かつ、（Ａ）の 100 質量部に対して（Ｂ１）が 5～100 質量部である、複合粒子が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

【0015】（４）（１）又は（２）に記載のフッ素系共重合体の粒子（Ａ）の存在下に、（ｈ）（メタ）アクリル酸及びアルキル基の炭素数が 1～18 の（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種を含むラジカル重合性の単量体、及び（ｉ）親水性基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び／又は（ｊ）官能基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（ただし、前記（ｉ）を除く。）、を含むラジカル重合性の単量体（Ｂ２）を乳化重合して得られ、かつ、（Ａ）の 100 質量部に対して（Ｂ２）が 5～100 質量部である、複合粒子が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

【0016】（５）（１）又は（２）に記載のフッ素系共重合体の粒子（Ａ）の水性分散液に、（ｈ）（メタ）アクリル酸及びアルキル基の炭素数が 1～18 の

（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種を含むラジカル重合性の単量体を乳化重合して得られる重合体（Ｃ１）の水性分散液を混合して得られ、かつ、（Ａ）の 100 質量部に対して（Ｃ１）が 5～100 質量部であることを特徴とする水性分散液。

【0017】（６）（１）又は（２）に記載のフッ素

系共重合体の粒子 (A) の水性分散液に、(h) (メタ) アクリル酸及びアルキル基の炭素数が 1~18 の (メタ) アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種を含むラジカル重合性の単量体、及び (i) 親水性基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び/又は (j) 官能基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル (ただし、前記 (i) を除く。) を含むラジカル重合性の単量体を乳化重合して得られる重合体 (C2) の水性分散液を混合して得られ、かつ、(A) の 100 質量部に対して (C2) が 5~100 質量部であることを特徴とする水性分散液。

【0018】(7) (1)~(6) のいずれかに記載の水性分散液に、当該水性分散液中の固形分 100 質量部に対して、無機ケイ素化合物及び/又は有機ケイ素化合物が、固形分として 0.1~100 質量部配合されていることを特徴とする水性塗料用組成物。

【0019】(8) (1)~(7) のいずれかに記載*

- (a) フルオロオレフィン
- (b) フッ化ビニリデン
- (c) プロピレン
- (d) エチレン
- (e) ブチレン

【0023】この組成割合はさらに好ましくは、

- (a) フルオロオレフィン
- (b) フッ化ビニリデン
- (c) プロピレン
- (d) エチレン
- (e) ブチレン

【0024】最も好ましくは、

- (a) フルオロオレフィン
- (b) フッ化ビニリデン
- (c) プロピレン
- (d) エチレン
- (e) ブチレン

【0025】ここで重合単位 (d) エチレンと (e) ブチレンについての組成割合がカッコつきで (40)、

(35)、(30) 等と表記されているのは次のような意味である。すなわち、請求項で規定されているように、(d) と (e) のうち少なくとも一方は必ず含まれ、他方は、全く含まなくてもよいが、(40)、(35)、(30) 等は、その場合の該含有される (d) 又は (e) 成分単独の含有量を示す。なお、(d) と (e) の両者が共に含有される場合は、(40)、(35)、(30) 等は両成分の合計の含有量を示す。

【0026】本発明におけるフッ素系共重合体は、フルオロオレフィンに基づく重合単位 (a) の割合があまり少なすぎると耐候性に劣り、また多すぎると耐候性の向上に比較してコストが高くなり好ましくない。これらを勘案して上記範囲が選択される。

* の水性分散液に、紫外線吸収剤、造膜助剤及び増粘剤からなる群より選択される少なくとも一種が配合されていることを特徴とする水性塗料用組成物。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を詳細に説明する。

【0021】本発明においては、基本的に、(a) フルオロオレフィン (ただし、フッ化ビニリデンを除く。) に基づく重合単位、(b) フッ化ビニリデンに基づく重合単位、(c) プロピレンに基づく重合単位、及び (d) エチレンに基づく重合単位及び/又は (e) ブチレンに基づく重合単位、を含むフッ素系共重合体の水性分散液を使用する。

【0022】ここで、フッ素系共重合体は、下記単量体に基づく重合単位 (以下、その単量体名で示すことがある。) の組成割合で構成されるのが好ましい。すなわち、

- 20~70 モル%、
- 1~30 モル%、
- 10~60 モル%、
- (2)~(40) モル%、
- (2)~(40) モル%。

- 25~65 モル%、
- 2~28 モル%、
- 12~55 モル%、
- (3)~(35) モル%、
- (3)~(35) モル%。

- 30~60 モル%、
- 3~26 モル%、
- 14~50 モル%、
- (4)~(30) モル%、
- (4)~(30) モル%。

【0027】本発明においては、上記の範囲の量のフッ化ビニリデンに基づく重合単位 (b) が存在することにより、樹脂の結晶性を低くならしめ、塗膜の高温下における白濁を防止していると考えられる。すなわち、重合単位 (b) の割合が少なすぎると樹脂の結晶性が高くなり、塗膜の透明性が低下する。また、多すぎると樹脂のガラス転移温度が低くなり塗膜の硬度が不足する。これらを考慮して上記範囲が好ましいものとして選択される。

【0028】また、プロピレンに基づく重合単位 (c) の割合が少なすぎると融点が高くなりすぎるため、塗膜の柔軟性が不足し、多すぎるとフッ素系共重合体がゴム状になって塗膜の硬度が不足する。これらにより上記範囲が選択される。

【0029】上記したように、エチレンに基づく重合単位 (d) 及びブチレンに基づく重合単位 (e) は両者を

共に使用してもよく、また、いずれか一方だけを使用してもよいが、少なくとも一方は、必ず使用する。(d) 及び/又は(e)の割合が多すぎると、融点が高くなりすぎ、また塗膜の結晶化が大きくなり透明度が低下する。逆に少なすぎると、フッ素系共重合体がゴム状になり硬度が不足する。これらを考慮して上記範囲が好ましいものとして選択される。

【0030】本発明において(a)のフルオロオレフィンとしては、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロブ10ロビレン、テトラフルオロブプロビレン、ペンタフルオロブプロビレン、ヘキサフルオロブプロビレン、テトラフルオロブチレン、ペンタフルオロブチレン等のフッ素原子を含む炭素数2~4程度のフルオロオレフィン(ただし、フッ化ビニリデンを除く。)が好ましく、特にパーフルオロオレフィンが好ましい。最も好ましくは、テトラフルオロエチレンである。なお、フッ素原子とともに塩素原子等の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。

【0031】また、本発明において(e)のブチレンとしては、1-ブチレン、2-ブチレン及びイソブチレン20が使用できる。入手の容易性の点で、イソブチレンが最も好ましい。また、これらの混合物であってもよい。

【0032】本発明において、フッ素系共重合体に含まれる重合単位を構成する単量体は、常温、常圧でガス状の単量体のみから構成される場合には、重合終了後に残存単量体をバージするだけで簡単に除去できるという特徴があり、従って、残存単量体に起因する着色や塗膜のべとつきを生じない利点がある。

【0033】本発明におけるフッ素系共重合体の融点の範囲は、40~150℃であり、好ましくは60~12300℃である。融点がこれより低すぎると塗膜の硬度が不足し、融点が高すぎると加熱塗装時に十分な流動性が得られず塗膜の外観を損なう。

【0034】本発明におけるフッ素系共重合体のガラス転移温度の範囲は、-20℃~80℃が好ましく、より好ましくは0~70℃である。ガラス転移温度が低すぎると塗膜の硬度が不足し、高すぎると加熱塗装時に十分な流動性が得られず塗膜の外観を損なう。

【0035】なお、融点は、走査型示差熱量計(DSC)により試料を10℃/分で昇温したときの発熱ピークを求め、その時の温度を融点とすることにより決めた。融点のピークの分布が広い場合には、下に凸となっている部分の最も低い点を融点とした。また、ガラス転移温度は、同じくDSCの昇温カーブにおいて、温度勾配の急激な変化が生じる部分での2本の接線の交わる点とした。

【0036】本発明におけるフッ素系共重合体の分子量の指標であるQ値は、0.1~10000の範囲にあることが好ましい。より好ましくは1~1000であり、更に好ましくは10~500である。

【0037】Q値が0.1未満であると、粒子の流動性が低下し、造膜性、塗膜の平滑性が低下する傾向にある。10000よりも大きくなると、塗膜の機械的強度が損なわれる。

【0038】なおQ値は、高化式フローテストを用いフッ素系共重合体を内径11.3mmのシリンダに充填し、140℃、68.6Nの荷重下に直径2.1mm、長さ8.0mmのノズルより押し出し、その際の単位時間に押し出される容量(mm³/秒)によって定義される値である。

【0039】本発明におけるフッ素系共重合体の粒子径の範囲は、50nm~300nmが好ましく、より好ましくは70~200nmである。

【0040】なお、この粒子径は、レーザー光散乱粒径測定装置(大塚電子社製:ELS-3000)を用いて測定した平均粒子径である。

【0041】粒子径が50nm未満であると、機械的安定性が低下し、また造膜性も低下する傾向にある。300nmよりも大きすぎると、沈降安定性、熱的安定性、機械的安定性、化学的安定性を損なう。ただし、30質量%未満ならば、この範囲外の粒子径の粒子が混在していても構わない。

【0042】本発明におけるフッ素系共重合体においては、上記(a)~(e)の単量体に基づく重合単位に加えて、さらに(f)親水性基を有するマクロモノマ(以下、親水性マクロモノマと略記することがある。)に基づく重合単位を共重合してもよい。

【0043】この親水性マクロモノマに基づく重合単位(f)が含まれていると、本発明における水性分散液の機械的安定性・化学的安定性が改善されるばかりでなく、造膜性や塗膜の機械的強度にも優れ、さらに安定化のための乳化剤をまったくあるいはほとんど使用しなくて済むので、耐水性や耐汚染性が向上するという特徴を有する。

【0044】マクロモノマとは、分子中又は片末端にラジカル重合性不飽和基を有する低分子量のポリマ又はオリゴマのことをいう。すなわち、分子中又は片末端にラジカル重合性不飽和基を有し、十分な水分散安定性を得るために、下記ポリオキシエチレン基などの繰り返し単位を少なくとも4個有する化合物である。片末端にラジカル重合性不飽和基を有する化合物の方が重合反応性が良く好ましい。繰り返し単位の種類によって異なるが、通常は繰り返し単位が50個以下のものが重合性、耐水性などの面から好ましく採用される。

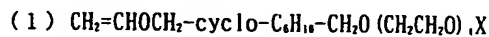
【0045】上記親水性マクロモノマ(f)の分子量は250以上であることが好ましい。分子量が250未満であると粒子を安定に水分散させる効果が不充分となる。

【0046】ここで、ラジカル重合性不飽和基としては、ビニル基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)、アリル基($\text{CH}_2=\text{C}$

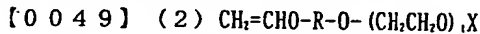
HCH₂-)、プロベニル基(CH₃CH=CH-)、イソプロベニル基(CH₃=C(CH₃)-)、アクリロイル基(CH₂=CHCO-)、メタクリロイル基(CH₂=C(CH₃)CO-)などを例示しうる。特に、片末端がビニルエーテル型又はアリルエーテル型のものが好ましい。

【0047】親水性基としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性などが使用できるが、特にノニオン性の親水基が望ましい。親水性の強さや塗膜物性への影響という点から、ポリオキシエチレン基あるいはポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレン基などのノニオン性親水基が特に好ましい。

【0048】例えば、



(ここで、tは4~40の整数、Xは水素原子、低級アルキル基、又は低級アシル基を示す。)

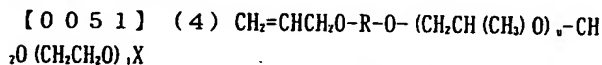


(ここで、t、Xは上記と同様の意味を表す。Rは炭素数2~15の二価の炭化水素基を示す。)

【0050】



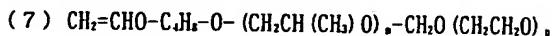
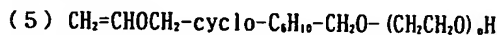
(ここで、uは1~10の整数、R、t、Xは上記と同様の意味を表す。)



(ここで、R、u、t、Xは上記と同様の意味を表す。)などが例示される。なお、(-cyclo-C₆H₄-)の結合部位は、1, 4-, 1, 3-, 1, 2-があるが、通常は1, 4-が採用される。

【0052】なかでも、片末端がビニルエーテル型の構造を有する(f)が、フルオロオレフィンとの交互共重合性に優れ、共重合体塗膜の耐候性が良好となるため好ましい。たとえば、以下のものが例示される。

【0053】



上記の(5)、(6)、(7)式において、mは1~10の整数、nは4~40の整数を示す。

【0054】これらの親水性マクロモノマは、ヒドロキシル基を有する、アルキルビニルエーテル又はアルキルアリルエーテルに、ホルムアルデヒドを重合させるか、又は、アルキレンオキシドあるいはラクトン環を有する化合物を開環重合させるなどの方法により製造することができる。ポリエチレングリコールなどの親水性ポリマの末端にビニルエーテル基やアリルエーテル基などを導入することにより製造することもできる。

【0055】本発明におけるフッ素系共重合体中には、親水性マクロモノマに基づく重合単位(f)が好ましく

は0.1~25モル%、さらに好ましくは0.3~20モル%の割合で含まれることが望ましい。親水性マクロモノマに基づく重合単位の含有量があまり少ない場合は、水性分散液の機械的安定性・化学的安定性を顕著に改善することができず、またあまり多すぎると、塗膜の耐候性、耐水性が低下するため好ましくない。

【0056】本発明において、フッ素系共重合体は、上記(a)~(e)又は上記(a)~(f)の単量体に基づく重合単位に加えて、さらに(g)官能基を有するビニル単量体より選ばれる少なくとも一つに基づく重合単位(ただし、(f)を除く。)を含む共重合体であってもよい。

【0057】この官能基を有するビニル単量体(g)が含まれていると、顔料分散性、基材との密着性が向上されるばかりでなく、アクリル単量体との親和性が向上して塗膜の透明性、耐候性が向上するという特徴を有する。

【0058】なお、上記(g)官能基を有するビニル単量体より選ばれる少なくとも一つに基づく重合単位が多すぎると塗膜にタックが生じ、また逆に少なすぎる場合には、顔料分散性、基材との密着性、アクリル単量体との親和性などの向上の効果は十分に奏されない。

【0059】従って、(g)官能基を有するビニル単量体より選ばれる少なくとも一つに基づく重合単位の含量は、5~20モル%程度であることが好ましい。

【0060】かかる(g)官能基を有するビニル単量体としては、ビニルエステル、ビニルエーテル、イソプロベニルエーテル又はアリルエーテルなどが挙げられる。また、(g)官能基を有するビニル単量体としては、水酸基(ヒドロキシル基)、カルボキシル基、エポキシ基、加水分解性シリル基及びアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基を有するビニル単量体も挙げられる。

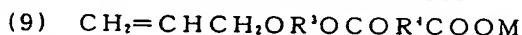
【0061】上記(g)としてのビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどが挙げられる。また、ビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどが挙げられる。イソプロベニルエーテルとしては、メチルイソプロベニルエーテル、エチルイソプロベニルエーテル、プロピルイソプロベニルエーテル、n-ブチルイソプロベニルエーテル、シクロヘキシルイソプロベニルエーテルなどが挙げられる。アリルエーテルとしては、エチルアリルエーテル、イソプロピルアリルエーテル、n-ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテルなどが挙げられる。

【0062】上記(g)としての水酸基を有するビニル単量体としては、2-ヒドロキシエチルビニルエー

ル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、1-ヒドロキシメチル-4-ビニロキシメチルシクロヘキサン、クロトン酸2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、アリルアルコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。

【0063】上記(g)としてのカルボキシル基を有するビニル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸、9-オクタデセン酸(オレイン酸)、フマル酸、マレイン酸のごとき不飽和脂肪酸等のカルボキシル基を有する単量体や、下式(8)、(9)で表されるカルボン酸基含有単量体などが例示される。

【0064】



(式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数2~15の二価の炭化水素基、 R^3 、 R^4 は、飽和あるいは不飽和の直鎖状又は環状の二価の炭化水素基、Mは、水素原子、炭化水素基、アルカリ金属又は窒素原子含有基である。)

【0065】また、上記(g)としてのエポキシ基を含有するビニル単量体としては、グリシジルビニルエーテルなどのエポキシ基含有アルキルビニルエーテル類；グリシジリアルリルエーテルなどのエポキシ基含有アルキルアリルエーテル類；グリシジリアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有アルキルアクリレート又はメタクリレートなどが例示される。

【0066】上記(g)としての加水分解性シリル基を有するビニル単量体としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等の加水分解性シリル基含有エステルなどが例示される。加水分解性シリル基を含有する重合単位は、これら加水分解性シリル基を含有する単量体を共重合することにより導入できる。

【0067】上記(g)としてのアミノ基を有するビニル単量体としては、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等が挙げられる。

【0068】本発明の水性分散液は、フッ素系共重合体が水に分散されたものである。ここで本発明の水性分散液は、基本的に、通常フッ素系共重合体水性分散液で用いられる乳化剤を用いなくても分散安定性に優れるが、乳化剤を用いることを排除するものではない。

【0069】乳化剤としては、通常使用されるノニオン

性乳化剤やアニオン性乳化剤を単独で又は併用して用いることができる。

【0070】また、上記乳化剤は、通常重合時に添加して使用されるが、重合後の水性分散液に同種の乳化剤及び/又は異種の乳化剤を添加して使用してもよい。

【0071】本発明における乳化重合の開始は、通常の乳化重合の開始と同様に重合開始剤の添加により行われる。重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、特に水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には、過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸塩、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組み合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤、又はジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジンの塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリルなどの有機系開始剤が例示される。

【0072】重合開始剤の使用量は、その種類、乳化重合条件などに応じて適宜変更可能であるが、通常は、乳化重合させるべき単量体100質量部あたり0.005~0.5質量部程度が好ましい。また、これらの重合開始剤は、一括添加してもよいが、必要に応じて分割添加してもよい。

【0073】なお乳化物のpHを上昇させる目的で、pH調整剤を用いてもよい。pH調整剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウムなどの無機塩基類及びトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなどの有機塩基類などが例示される。

【0074】pH調整剤の添加量は、通常乳化重合媒体100質量部あたり0.05~2質量部程度、好ましくは0.1~2質量部程度である。なお、pHの高い方が重合速度が速くなる傾向がある。

【0075】また、乳化重合の開始温度は、重合開始剤の種類に応じて適宜最適値が選定されるが、通常は0~100℃、特に10~90℃程度が好ましく採用される。重合温度は、20~120℃程度である。また反応圧力は、適宜選定できるが、通常は0.1~10MPa、特に0.2~5MPa程度を採用するのが望ましい。

【0076】本発明における乳化重合において、単量体、水、乳化剤、重合開始剤などの添加物をそのまま一括仕込みして重合してもよいが、分散粒子の粒子径を小さくして分散液の安定性及び塗膜の光沢などの諸物性を向上させる目的で、重合開始剤を添加する以前に、ホモジナイザなどの攪拌機を用いて前乳化させ、その後開始剤を添加して重合してもよい。また、単量体の装入方法は、その全量を一括して反応器に装入する方法、単量

体の全量を連続して装入する方法、単量体全量を分割して装入する方法、単量体の一部を仕込んで先ず反応させた後、残りを分割してあるいは連続して装入する方法等種々の方法が採用できる。なお、分割添加する場合、単量体組成は異なってもよい。

【0077】本発明におけるフッ素系共重合体は、予め重合しておいた当該フッ素系共重合体の粒子の存在下に、当該粒子と同じ単量体の組み合わせ、組成の単量体を、さらに乳化重合してもよい。このように予め共重合体粒子が水中に存在することにより、ガス状の単量体が吸収されやすくなり、重合速度が向上する。また、その際に、予め重合しておいて当該フッ素系共重合体の粒子を希釈してから乳化重合を行うことにより、分散液の安定性をより向上させることができる。

【0078】この場合、重合時に予め仕込む当該フッ素系共重合体の粒子100質量部に対して、単量体の混合物100～10,000質量部の割合で重合を行うことが望ましい。予め仕込む当該フッ素系共重合体の粒子の割合が少なすぎると、重合速度の向上効果が小さく、また多すぎると、一回の重合操作で得られる水性分散液の収量が少なくなり、経済的ではない。

【0079】また、ガス状の単量体の水性分散液へのガス吸収を更に改善するために、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコール類などの親水性有機化合物を重合時に添加してもよい。この場合の添加量は、水性分散液の水に対して0.1～10質量%程度が好ましい。更に好ましくは1～5質量%である。

【0080】添加量がこれよりも少ないと、ガス吸収効果が小さく、また多すぎると、水性分散液の粘度が上昇し、塗料化が困難になるため好ましくない。

【0081】本発明においては、上記したようなフッ素系共重合体をベースとして、さらに（I）（メタ）アクリル酸アルキルエステル等で複合化処理をするか、又は、（II）この（メタ）アクリル酸アルキルエステル系共重合体の水性分散液と混合処理をすることにより優れた塗膜物性を付与するフッ素系共重合体の水性分散液とすることができる。

【0082】ここで、（I）複合化処理とは、ベースとなるフッ素系共重合体（粒子）の存在下に、（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種を含むラジカル重合性の単量体を乳化重合するものである。すなわち、当該粒子をシード粒子とするアクリルシード重合によって、フッ素系／（メタ）アクリル酸アルキルエステル系のいわゆるコア・シェル型複合水性分散液（以下、複合系水性分散液と略記することがある。）とするものである。本発明においては、コア部分に極性を有するフッ化

ビニリデンが含まれているため、乳化重合の過程で（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の極性を有する単量体を主成分とする単量体が、当該ベースとなるフッ素系共重合体粒子中へより効果的に侵入・膨潤する結果、きわめて均一に分散したものが得られると考えられる。

【0083】また、（II）混合処理とは、（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種を含むラジカル重合性の単量体を乳化重合して（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体の水性分散液を調製し、この水性分散液を、上記のベースとなるフッ素系共重合体の水性分散液に加えてよく混合せしめることにより、ベースとなるフッ素系共重合体粒子と（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体粒子が均一によく分散し、安定化されたフッ素系共重合体の水性分散液（以下、混合系水性分散液と略記することがある。）が得られるものである。この場合において、（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体粒子と混合させるべき、ベースとなるフッ素系共重合体粒子に極性を有するフッ化ビニリデンが含まれているため、これらの粒子は、互いに親和性を有し、物理的に混合するだけでもきわめて均一に分散した安定な水性分散液が得られると考えられる。

【0084】このように、ベースとなるフッ素系共重合体の粒子を、（メタ）アクリル酸エステル等で複合化処理又は混合処理した水性分散液とすることにより、フッ素系共重合体の耐候性等の特性を保持したまま、機械的安定性、化学的安定性、造膜性、透明性、顔料分散性、施工性をより向上させることができる。

【0085】通常、フッ素系共重合体は、（メタ）アクリル酸エステル等との相溶性に劣るため、その共重合体からなる塗膜を形成すると、塗膜の透明性など塗料に必要な物性が不足するケースが多いが、本発明においては、ベースとして、フッ化ビニリデンを含むフッ素系共重合体を使用し、これを（メタ）アクリル酸エステル等で複合化処理するか、又は混合処理するため、いずれの処理においても、フッ素系共重合体と（メタ）アクリル酸エステル系重合体が親和性を持つものと考えられる。

【0086】従って、本発明の水性分散液から得られる塗膜は、その塗膜の乾燥時に、ベースとなるフッ素系共重合体の粒子とそれを複合化している（メタ）アクリル酸エステル系重合体や、それと混合している（メタ）アクリル酸エステル系重合体の粒子が互いに親和性をもって密着して融合するので、得られる塗膜は、透明性に優れ、ガスバリア性や透水性が良好であると考えられる。

【0087】上記の複合化処理又は混合処理に使用する（h）（メタ）アクリル酸アルキルエステル等を主成分とする単量体や共重合体（B1、B2、C1又はC2）の割合は、ベースとなるフッ素系共重合体の粒子（A）の100質量部に対して、5～100質量部、好ましくは10～80質量部、更に好ましくは20～50質量部

である。従って、上記複合化処理を行う場合は、ベースとなるフッ素系共重合体の粒子(A)の100質量部の存在下に、反応容器に5~100質量部の(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種を含む単量体(B1又はB2)を仕込み、乳化重合を行わせる。また、混合処理の場合は、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも一種を含む単量体を乳化重合して、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体(C1又はC2)の水性分散液を調製し、この(C1)又は(C2)の5~100質量部を含む水性分散液と、ベースとなるフッ素系共重合体の粒子(A)の100質量部を含む水性分散液とを混合すればよい。

【0088】ここで、(h)としては(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられ、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が1~18のものであり、例えば、

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等を挙げることができる。このうち、特に炭素数1~5のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。

【0089】また上記(h)(メタ)アクリル酸エステルなどと共重合可能な単量体として、(i)親水性基を有する(メタ)アクリル酸エステルを、上記(メタ)アクリル酸エステル(h)に対し50モル%以下、好ましくは30モル%以下の範囲で使用してもよい。

【0090】親水性基としては、通常ノニオン性の親水基が好ましい。なかでも親水性の強さや塗膜物性への影響という点から、ポリオキシエチレン基あるいはポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレン基等のノニオン性親水基が好ましい(例えば、商品名NK-エステルM90G:新中村化学社製)。

【0091】ポリオキシエチレン基あるいはポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレン基等の繰り返し単位は、4個以上かつ50個以下であることが重合性や耐久性の面から好ましい。また、上記(i)親水性基を有する(メタ)アクリル酸エステルの分子量は250以上であることが好ましい。250未満であると、粒子の水分散安定性が低下する。

【0092】また、上記(h)又は上記(h)~(i)とともに、これと共重合可能な他の単量体として、

(j)官能基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエ

テル(ただし、前記(i)を除く。)を、上記(h)又は上記(h)~(i)に対して、50モル%以下、好ましくは30モル%以下の範囲で使用してもよい。

【0093】(j)官能基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、水酸基(ヒドロキシル基)、カルボキシル基、エポキシ基、加水分解性シリル基及びアミノ基から選ばれる官能基を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

【0094】このような(j)官能基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等のヒドロキシル基含有エステル;2-カルボキシルエチル(メタ)アクリル酸等のオキシカルボン酸等のカルボキシル基含有エステル;(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有エステル;γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等の加水分解性シリル基含有エステル;(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等のアミノ基含有エステル等が挙げられる。

【0095】上記(メタ)アクリル酸エステル等を含む単量体の乳化重合の条件は、上記したフッ素系共重合体に関する乳化重合の条件に準じて採用できる。

【0096】なお、当該混合処理を行う装置としては、通常の攪拌機を備えた容器中に、ベースとなるフッ素系共重合体の水性分散液と(メタ)アクリル酸エステル系重合体の水性分散液を装入して両者を攪拌混合すればよい。なお、かかる混合を行うための容器としては、乳化重合に使用した反応容器を使用することもできる。また、両者をより充分均一に分散するために、上記したホモジナイザータイプの装置により混合してもよい。

【0097】当該フッ素系共重合体と(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする重合体の複合化された、又は混合された粒子の融点の範囲は、好ましくは40~150℃であり、更に好ましくは60~120℃である。融点が低すぎると塗膜の硬度が不足し、融点が高すぎると加熱塗装時に充分な流動性が得られず塗膜の外観が損なわれる。

【0098】また、上記複合化された、又は混合された粒子のガラス転移温度は、-20℃~80℃の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0~70℃である。ガラス転移温度が低すぎると塗膜にタックが生じてしまい、高すぎると塗膜の柔軟性が損なわれてしまう。

【0099】なお、上記複合化された、又は混合された粒子の分子量の指標であるQ値は、0.1~10.000の範囲にあることが好ましい。より好ましくは1~1.000であり、更に好ましくは10~500であ

る。

【0100】Q値が0.1未満であると、粒子の流動性が低下し、造膜性、塗膜の平滑性が低下する傾向にある。10.000よりも大きすぎると塗膜の機械的強度が充分ではなくなる。

【0101】また、上記複合化、又は混合された粒子の平均粒子径は、50nm～300nmの範囲にあることが好ましい。更に好ましくは70～200nmである。粒子径が50nm未満であると、機械的安定性が低下し、また造膜性も低下する傾向にある。300nmよりも大きすぎると沈降安定性、熱的安定性、機械的安定性、化学的安定性を損なう。ただし、30質量%未満ならば範囲外の粒子径の粒子が混在していてもよい。

【0102】本発明における水性分散液は、これを塗料ベースとして使用して、塗料化したときに、被塗装基材である無機質基材、有機質基材への密着性、耐候性、耐薬品性、成膜性に加え、耐汚染性をさらに向上させる目的で、上記(1)～(6)のいずれかに記載の水性分散液に、無機ケイ素化合物及び/又は有機ケイ素化合物

(以下、無機/有機ケイ素化合物と略記する。)を配合して水性塗料用組成物とすることができる。かかる無機ケイ素化合物としては、水ガラス等の水溶性ケイ酸塩、水分散性コロイダルシリカなどが例示される。

【0103】水溶性ケイ酸塩としては、例えば式(1)：



(式中、Tはアルカリ金属又はN(CH₂CH₂OH)、-N(CH₂OH)、-N(CH₂CH₂OH)、若しくは-C(NH₂)₂NHであり、kは0.5～5である。)で表される水溶性ケイ酸塩が挙げられる。当該水溶性ケイ酸塩は、結晶水を有していても有していなくてもよい。

【0104】また、コロイダルシリカとしては、例えば、水ガラスの脱ナトリウム(イオン交換法、酸分解法、解膠法)によって製造され、一次粒子径としては、4～150nm、好ましくは5～50nmのもので、通常水性分散液として供給されており、本発明においては、これをそのまま使用できる。(たとえば商品名スノーテックス-O又はスノーテックス20：日産化学工業社製)

【0105】また、有機ケイ素化合物の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどが好ましい。

【0106】本発明の水性塗料用組成物中のフッ素系共重合体等の固形分と、配合される無機/有機ケイ素化合物との比率は、当該固形分100質量部に対して、無機/有機ケイ素化合物0.1～100質量部である。より好ましくは1～50質量部の範囲である。無機/有機ケ

イ素化合物の比率が0.1より小さいと得られる塗膜の表面の非汚染付着性が不充分になることがあり、100を超えると塗膜形成時あるいは時間の経過とともに可撓性の不足から塗膜にクラックなどの欠陥が生じやすくなる。

【0107】本発明の水性分散液は、塗料バインダとしてそのままでも水性塗料として使用できるが、必要に応じて着色剤、可塑剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、消泡剤、顔料分散剤、造膜助剤、増粘剤、ハジキ防止剤、皮バリ防止剤、硬化剤など通常水性塗料に添加される添加剤を適宜選択して混合してもよい。更に、アルミニウムペースト等のメタリック顔料を使用してもよい。

【0108】本発明においては、前記(1)～(7)のいずれかに記載の水性分散液に、紫外線吸収剤、造膜助剤及び増粘剤からなる群より選択される少なくとも一種が配合されている水性塗料用組成物が好ましいものとして例示できる。

【0109】着色剤としては、染料、有機顔料、無機顔料などが例示される。可塑剤としては、従来公知のもの、例えばジオクチルフタレートなどの低分子量可塑剤、ビニル重合体可塑剤、ポリエステル系可塑剤などの高分子量可塑剤などが挙げられる。紫外線安定剤としては、高分子量変性ヒンダードアミン(例えば、アデカ・アーガス社製、商品名：MARK LA 57、62、63、67、68)、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のチヌビン292(商品名)等が挙げられる。

【0110】造膜助剤としては、ジプロピレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールモノアルキルエーテルや有機酸エステル等が使用される。また、増粘剤としては、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどで代表されるセルロース系増粘剤などが例示される。

【0111】硬化剤としては、例えば、水性分散液中のフッ素系共重合体が、反応性架橋部位としてヒドロキシル基を有する場合には、トリグリシジルイソシアネート等のブロックイソシアネート、メチル化メラミン、メチロール化メラミン等のメラミン樹脂等が使用され、反応性架橋部位としてカルボニル基を有する場合には、アジピン酸ジヒドラジドなどが使用される。

【0112】なお、水性分散液の安定性を向上させるために、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸ナトリウム、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等のpH調整剤を添加してもよい。

【0113】

【実施例】以下に合成例、実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、かかる実施例などにより本発明は何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例中の部数はとくに断りのない限り質量部を示すものである。

【0114】(合成例1)

(1) 内容積2Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブにイオン交換水1100g、フッ素系のアニオン性乳化剤(商品名:FC-143、住友3M社製)4.75g、ノニオン性乳化剤(商品名:N-1110、日本乳化剤社製)24.7g及びtert-ブチルアルコール39.8gを仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。次に、

(a) テトラフルオロエチレン70.4g、(c) プロピレン1.7g、(d) エチレン1.1g、(b) フッ化ビニリデン12.6gをオートクレーブ中に導入した。

【0115】(2) オートクレーブ内の温度が65℃に達した時点で圧力2.42MPaを示した。その後、過硫酸アンモニウムの30%水溶液7mLを添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い加圧して圧力を維持しつつ、(a) テトラフルオロエチレン53モル%、

(c) プロピレン17モル%、(d) エチレン20モル%及び(b) フッ化ビニリデン10モル%の混合ガス630gを連続的に加え反応を続行させた。

【0116】15時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマをバージし、オートクレーブを開放して固形分濃度38.5%の水性分散液を得た。

【0117】(3) 得られた水性分散液を遠心分離器にかけて沈降させ、ポリマをガラスフィルターで濾過し、532Paの減圧下で5時間かけて水分を除去した後、衝撃式ハンマーミルで粉砕し、フッ素系共重合体の粉末を得た。この共重合体の¹³C-NMRによる組成分析の結果は、(a) テトラフルオロエチレンに基づく重合単位55モル%、(c) プロピレンに基づく重合単位19モル%、(d) エチレンに基づく重合単位19モル%、(b) フッ化ビニリデンに基づく重合単位7モル%であった。また融点は、117.2℃であった。結果を表1に示す。

【0118】(合成例2)

(1) 内容積2Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、イオン交換水1100g、炭酸カリウム(K₂CO₃)3.2部、ノニオン性乳化剤(商品名:N-1110、日本乳化剤社製)20.7部、アニオン性乳化剤(ラウリル硫酸ナトリウム)7.3g、tert-ブチルアルコール28.4g、及び(g) 酢酸ビニル2.3gを仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。次に、(a) テトラフルオロエチレン69.2g、(c) プロピレン2.5g、(d) エチレン1.1g、及び(b) フッ化ビニリデン12.6gをオートクレーブ中に導入した。

【0119】(2) オートクレーブ内の温度が65℃に達した時点で圧力2.35MPaを示した。その後、過硫酸アンモニウムの30%水溶液10mLを添加し、反

応を開始させた。圧力の低下に伴い圧力を維持しつつ、

(a) テトラフルオロエチレン53モル%、(c) プロピレン27モル%、(d) エチレン10モル%及び

(b) フッ化ビニリデン10モル%の混合ガス630gを連続的に加え反応を続行させた。

【0120】(3) 12時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマをバージし、オートクレーブを開放して濃度37.2%のエマルションを得た。得られたエマルションを遠心分離器にかけて沈降させ、ポリマをガラスフィルターで濾過し、133Paの減圧下で5時間かけて水分を除去した後、衝撃式ハンマーミルで粉砕し、フッ素系共重合体の粉末を得た。この共重合体の¹³C-NMRによる組成分析の結果は、(a) テトラフルオロエチレンに基づく重合単位54モル%、(c) プロピレンに基づく重合単位29モル%、(d) エチレンに基づく重合単位10モル%、(b) フッ化ビニリデンに基づく重合単位5モル%、(g) 酢酸ビニルに基づく重合単位1.8モル%であった。また融点は、61.4℃であった。結果を表1に示す。

【0121】(合成例3~5) 乳化重合に用いるモノマ組成を表1に示すように変更し、それ以外は合成例1及び2に記載の方法に準じて、フッ素系共重合体の水性分散液を得た。

【0122】(合成例6) 温度計、攪拌機、還流、冷却器を備えた内容量500mLのガラス製フラスコに表1の合成例1で得られた水性分散液300gを仕込み(分散液中のフッ素系共重合体量は、116gであった。)、80℃になるまで加温した。80℃に達した時点で(h) メタクリル酸メチル31.5g、(h) メタクリル酸tert-ブチル3.5g、ノニオン性乳化剤(商品名:N-1110、日本乳化剤社製)0.3g、アニオン性乳化剤(ラウリル硫酸ナトリウム)0.02g、水29.7gから成る水性分散液を1時間かけて滴下した。その直後、過硫酸アンモニウムの2質量%水溶液1mLを添加し反応を開始させた。反応時間3時間後にフラスコ内温度を90℃に上げ更に1時間反応させて重合を完結させ、フッ素系共重合体とメタクリル酸エステル系重合体が80:20(質量比)で、固形分濃度39.2質量%の複合系水性分散液を得た。結果を表2に示す。

【0123】(合成例7) 温度計、攪拌機、還流、冷却器を備えた内容量500mLのガラス製フラスコに表1の合成例2で得られた水性分散液300gを仕込み(分散液中のフッ素系共重合体量は、112gであった。)、70℃になるまで加温した。70℃に達した時点で(h) メタクリル酸tert-ブチル19.5g、(h) メタクリル酸n-ブチル3.5g、(i) NK-エステル(商品名:M90G、新中村化学社製)0.6g、ノニオン性乳化剤(商品名:N-1110、日本乳

化剤社製) 0.3 g、アニオン性乳化剤(ラウリル硫酸ナトリウム) 0.03 g、水 28.8 g から成る水性分散液を 1 時間かけて滴下した。その直後、過硫酸アンモニウムの 2 質量% 水溶液 1 mL を添加し反応を開始させた。反応時間 3 時間後にフラスコ内温度を 80℃ に上げ更に 1 時間反応させて重合を完結させ、フッ素系共重合体とメタクリル酸エステル系重合体が 80 : 20 (質量比) で、固形分濃度 38.7 質量% の複合系水性分散液を得た。結果を表 2 に示す。

【0124】(合成例 8~10) 乳化重合に用いるモノマ組成を表 2 に示すように変更し、それ以外は合成例 6 に記載の方法に準じて複合系水性分散液を得た。

【0125】(合成例 11) 混合系水性分散液を調製するためのアクリル水性分散液の調製を行った。温度計、攪拌機、還流、冷却器を備えた内容量 300 mL のガラ*

* ス製フラスコに、イオン交換水 150 mL、ノニオン性乳化剤(商品名: N-1110、日本乳化剤社製) 0.04 g、アニオン性乳化剤(ラウリル硫酸ナトリウム) 0.02 g を仕込み、80℃ になるまで加温した。80℃ に達した時点で (h) メタクリル酸 *tert*-ブチル 105 g、(h) メタクリル酸 *n*-ブチル 42 g、

(i) NK-エステル(商品名: M-90G、新中村化学社製) 3 g の混合液を 1 時間かけて滴下した。その直後、過硫酸アンモニウムの 2 質量% 水溶液 3 mL を添加し反応を開始させた。反応時間 3 時間後にフラスコ内温度を 90℃ に上げ更に 1 時間反応させて重合を完結させ、アクリル酸エステル系重合体の水性分散液を得た。結果を表 2 に示す。

【0126】

【表 1】

単量体 (モル%)		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5
テトラフルオロエチレン	a	72/55	69/54	40/44	42/49	83/53
フッ化ビニリデン	b	20/7	19/5	20/8	32/17	
プロピレン	c	4/19	6/29	22/28	17/22	5/27
エチレン	d	4/19	4/10	13/18		12/20
イソブチレン	e				7/11	
EOVE	f			2/1.2	2/0.5	
酢酸ビニル	g		2/1.8			
HBVE	g			3/1.5		
融点 (℃)		117.2	61.4	48.3	72.1	94.7
ガラス転移温度 (℃)		10.7	4.3	1.9	6.2	15.9

【0127】表 1 における略号は次の通りである。

※ 20)。

HBVE : 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、

【0128】

EOVE : $\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (平均分子量 5

※ 30 【表 2】

		合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9	合成例 10	合成例 11
フッ素系共重合体水性分散液		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	—
メタクリル酸 <i>tert</i> -ブチル (%)	h	90				90	
メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル (%)	h	10	70	65	60	10	70
メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル (%)	h		28	28	38		28
NK エステル M-90G (%)	i		2	2	2		2
メタクリル酸 <i>tert</i> -ブチル (%)	j			5			
複合化された融点 (℃)		119.4	60.8	50.2	71.5	96.3	
複合化されたガラス転移温度 (℃)		11.3	5.2	2.4	6.7	16.7	

【0129】表 2 における略号は次の通りである。

NK-エステル M-90G : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$

$n=9$ (新中村化学社製)

【0130】なお、融点は、走査型示差熱量計 (DSC) により試料を 10℃/分で昇温したときの発熱ピークを求め、その時の温度を融点とすることにより決めた。融点のピークの分布が広い場合には、下に凸となっている部分の最も低い点を融点とした。また、ガラス転移温度は、同じく DSC の昇温カーブにおいて、温度勾

配の急激な変化が生じる部分での 2 本の接線の交わる点とした。

【0131】また、表 1 の各組成において、例えばテトラフルオロエチレンの組成が「72/55」とあるのは、分子の「72」が、供給原料モノマ中の組成が 72 モル%であることを表し、分母の「55」は、共重合体中のテトラフルオロエチレンに基づく重合単位が 55 モル%であることを示す。

【0132】(実施例 1) 合成例 1 により得られたフッ

素系共重合体の水性分散液71部、無機／有機ケイ素化合物であるケイ酸リチウム ($\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ (モル比4.5) : リチウムシリケート45、日産化学工業社製) 3.5部、造膜助剤5.4部、増粘剤0.3部、分散剤0.8部、消泡剤0.6部、イオン交換水10.3部を表3に示す量用いてクリア塗料配合を行った。なお、造膜助剤は、Cs-12 (商品名：チッソ社製)、増粘剤は、レオビスCR (商品名：ヘキスト合成社製)、分散剤は、ノスコスパス44-C (商品名：サンノブコ社製)、消泡剤は、FSアンチフォーム90 (商品名：ダウコーニング社製) である。

【0133】(実施例2) フッ素系共重合体の水性分散液を、合成例2により得られたものとする他は実施例1と同様にして塗料配合を行った。

【0134】(実施例3) 合成例3により得られたフッ素系共重合体の水性分散液71部、無機／有機ケイ素化合物であるエチルシリケート (エチルシリケート40 : コルコート社製) 7部、造膜助剤5.4部、増粘剤0.3部、分散剤0.8部、消泡剤0.6部、イオン交換水10.3部を表2に示す量用いてクリア塗料配合を行った。なお、造膜助剤は、Cs-12 (商品名：チッソ社製)、増粘剤は、レオビスCR (商品名：ヘキスト合成社製)、分散剤は、ノスコスパス44-C (商品名：サンノブコ社製)、消泡剤は、FSアンチフォーム90 (商品名：ダウコーニング社製) である。

【0135】(実施例4) フッ素系共重合体の水性分散液を、合成例4により得られたものとする他は実施例3と同様にして塗料配合を行った。

【0136】(比較例1) フッ素系共重合体の水性分散液を合成例5により得られたものとする他は実施例1と同様にして塗料配合を行った。

【0137】(実施例5～6) 各々フッ素系共重合体の水性分散液を合成例6、合成例7により得られたものとする他は実施例1と同様にして塗料配合を行った。

【0138】(実施例7、8) 各々フッ素系共重合体の水性分散液を合成例8、合成例9により得られたものとする他は実施例3と同様にして塗料配合を行った。

【0139】(実施例9) 合成例1の水性分散液を56部、合成例11の水性分散液を14部、無機／有機ケイ素化合物であるエチルシリケート (エチルシリケート40 : コルコート社製) 7部、造膜助剤5.4部、増粘剤0.3部、分散剤0.8部、消泡剤0.6部、イオン交換水10.3部を表2に示す量用いてクリア塗料配合を*

* 行った。なお、造膜助剤は、Cs-12 (商品名：チッソ社製)、増粘剤は、レオビスCR (商品名：ヘキスト合成社製)、分散剤は、ノスコスパス44-C (商品名：サンノブコ社製)、消泡剤は、FSアンチフォーム90 (商品名：ダウコーニング社製) である。

【0140】(比較例2) フッ素系共重合体の混合系水性分散液を合成例10により得られたものとする他は、実施例1と同様にして塗料配合を行った。

【0141】(塗膜試験) 以上配合されたこれらのクリア塗料をアルミニウム板上に、乾燥膜厚40 μm となるようにエアスプレーで塗布し、80℃で30分間乾燥し試験片を得た。これらの試験片について耐候性、耐水性、耐汚染性、透明性、密着性及び塗膜の機械的強度の試験を行った。試験方法は、以下のとおりとした。

【0142】耐候性評価：Qパネル社製蛍光紫外線耐候性試験機を用いるQUV試験3000時間後に著しく光沢が低下したものを×、光沢の低下があまりみられないものを○とした。

【0143】耐水性評価：60℃の温水に1週間浸漬後、塗膜のふくれや剥離の有無で判定した。ふくれや剥離のあるものを×、無いものを○とした。

【0144】耐汚染性：屋外で南面45°で1年間暴露を行い、保存板と水ぶき後の色差が5以下のものは○、5を超えるものを×とした。

【0145】透明性：試験片を200℃で10分間加熱し、目視で完全に透明なものを○、やや白濁しているものを△、相当白濁しているものを×とした。

【0146】密着性：JIS K5400に基づきテープ剥離試験を行い、完全に剥離が見られないものを○、一部剥離しているものを△、相当剥離しているものを×とした。

【0147】機械的強度：上記のクリア塗料を、ガラス板上に乾燥膜厚40 μm となるようにエアスプレーで塗布し、80℃で30分乾燥後ガラス板から塗膜のフィルムを引き剥がした。このフィルムの引張降伏伸び(単位：%)及び引張降伏強度(単位：MPa)をJIS K7127により測定した。値の高い方がそれぞれ基材の膨張収縮に対する追従性、基材の割れに対する抵抗性に優れることを示す。以上の結果を表3と表4に示した。

【0148】

【表3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5
水性分散液	71	71	71	71	71
造膜助剤	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
増粘剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
分散剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
消泡剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
ケイ酸リチウム	3.5	3.5	—	—	3.5
珪シカート 40	—	—	7	7	—
イオン交換水	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
耐候性	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○
耐汚染性	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○
引張降伏伸び	224	241	217	229	176
引張降伏強さ	6.8	5.7	7.2	6.2	4.1
透明性	○	○	○	○	○

【0149】

【表 4】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 2
	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9	合成例 1、11	合成例 10
水性分散液	71	71	71	71	合成例 1;56 合成例 11;14	71
造膜助剤	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
増粘剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
分散剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
消泡剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
ケイ酸リチウム	3.5	3.5	—	—	—	7
エチルシレート 40	—	—	7	7	7	—
アゾビソフロン酸ジヒドロキシド	—	—	0.6	—	—	—
イオン交換水	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
耐候性	○	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	○
耐汚染性	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○
引張降伏伸び	231	239	247	234	227	181
引張降伏強さ	6.9	6.1	5.8	6.4	7.2	4.4
透明性	○	○	○	○	○	△

【0150】

【発明の効果】本発明のフッ素系共重合体の水性分散液は、機械的強度、透明性、耐候性、耐汚染性、耐水性、密着性の優れた塗膜を与えるものであり、耐候性水性塗料原料として極めて有用である。

【0151】また本発明のフッ素系共重合体の水性分散*

*液を用いた水性塗料は、基本的に有機溶剤を使用しない安定な水性分散液をベースとするものであるから、溶剤規制などの制限を受けることなく、幅広い用途に適用が可能である。例えば、ガラス、金属、セメントなど外装用無機建材の耐候性塗装などに特に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.¹

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 08 F 210/08

C 08 F 210/08

214/22

214/22

259/08

259/08

290/06

290/06

C 09 D 5/02

C 09 D 5/02

123/00

123/00

127/12

127/12

133/06

133/06

151/06

151/06

(72) 発明者 鵜木 正夫
神奈川県川崎市幸区塚越 3 丁目 474 番地 2
号 旭硝子株式会社内

F ターム (参考) 4J011 KB19 KB29 PA66 PC02 PC06
4J026 AA26 AC34 BA27 BA50 DA04
DB04 FA04 GA08
4J027 AC03 AC04 AC07 AJ01 AJ05
BA02 BA04 CD08
4J038 BA022 CB091 CD091 CD121
CD131 CG142 CH032 CH042
CH072 CJ082 CJ132 CJ252
CP061 GA01 GA03 GA12
HA446 HA456 JA26 JA53
JC32 KA03 KA04 KA07 KA12
LA02 MA08 MA10 NA01 NA03
NA04 NA05 NA09 NA25 NA26
PC02 PC03 PC04
4J100 AA02S AA03R AA04T AA05T
AA06T AC22P AC24Q AC25P
AC26P AC27P AC28P AC31P
AD03T AE02T AE03T AE04T
AE09T AE10T AE13T AE18T
AE19T AE21T AE26T AG02T
AG04T AG05T AJ01T AJ02T
AJ09T AL08T AL09T AL10T
AL16T AP16T BA03T BA04T
BA31T BA54T BA72T BC04T
CA03 DA24 EA07 FA20 FA34
JA01